

PTO 09-1544

CC=JP
DATE=19810829
KIND=KOKAI
PN=56109205

METHOD FOR PRODUCING DIENE RUBBER
[DIENE GOMU NO SEIZOU HOUHOU]

YASUMASA TAKEUCHI et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. DECEMBER 2008
TRANSLATED BY: SCHREIBER TRANSLATION, INC.

PUBLICATION COUNTRY (10) : JP

DOCUMENT NUMBER (11) : 56109205

DOCUMENT KIND (12) : KOKAI

PUBLICATION DATE (43) : 19810829

APPLICATION NUMBER (21) : 1980-10758

APPLICATION DATE (22) : 19800131

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : C 08 F 36/06
2/06
2/44
4/70

PRIORITY COUNTRY (33) :

PRIORITY NUMBER (31) :

PRIORITY DATE (32) :

INVENTOR(S) (72) : Yasumasa Takeuchi
Hiroshi Obata
Noboru Oh'shima
Tohru Shibata

APPLICANT(S) (71) : Japan Synthetic Rubber Corporation

DESIGNATED CONTRACTING STATES (81) :

TITLE (54) : Method for Producing Diene Rubber

FOREIGN TITLE [54A] : Diene gomu no seizou houhou

Specifications

1. Title of Invention

Method for Producing Diene Rubber

2. Scope of Claims

A method for producing diene rubber with a 2 ~ 40% content of a syndiotactic 1,2-polybutadiene with a high melting point, which method is characterized by the polymerization of 1,3-butadiene in a hydrocarbon or

hydrocarbon halide solvent of polyisoprene with a cis-1,4 bond content of at least 90% and/or natural rubber, employing a catalyst comprising

(A) a cobalt compound,

(B) at least one compound selected from

(i) trialkyl aluminum,

(ii) dialkyl aluminum hydride,

(iii) a reaction product of trialkyl aluminum and water,

(iv) a reaction product of trialkyl aluminum and alcohol,

(v) a mixture of trialkyl aluminum and dialkyl aluminum halide, and

(vi) an alkyl lithium compound, and

(C) at least one compound selected from carbon disulfide and phenyl isothiocyanate.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for producing a novel diene rubber, and in particular to a method for producing an improved diene rubber in terms of adhesion properties, modulus, hardness, and tear strength.

Cis-1,4-polyisoprene is used the most in the field of automotive tires as replacement rubber for natural rubber. There recently is a demand for high-hardness high-modulus rubber vulcanizates due to needs relating to the riding comfort and running stability of automobiles.

Although such methods for obtaining high-hardness high-modulus vulcanizates as a method wherein a vulcanizing agent is added to increase crosslink density, a method wherein the blending quantity of carbon black is increased, and a method wherein a resin is added have heretofore been proposed, all of the methods often resulted in a decline in

/2

tear strength and flex fatigue properties. Also in terms of workability, there were problems in such respects as the kneadability and fluidity (pyrogenicity). Further, there were various as such flaws as the decline in adhesion properties.

The objective of the present invention is to provide a novel diene rubber excelling in adhesion properties, modulus, hardness, and tear strength without undermining

the superior processing properties of cis-1,4-polyisoprene.

The present invention relates to a method for producing diene rubber with a 2 ~ 40% content of a syndiotactic 1,2-polybutadiene with a high melting point, which method is characterized by the polymerization of 1,3-butadiene in a hydrocarbon or hydrocarbon halide solution of polyisoprene with a cis-1,4 bond content of at least 90% and/or natural rubber, employing a catalyst comprising

(A) a cobalt compound,

(B) at least one compound selected from

(i) trialkyl aluminum,

(ii) dialkyl aluminum hydride,

(iii) a reaction product of trialkyl aluminum and water,

(vii) a reaction product of trialkyl aluminum and alcohol,

(viii) a mixture of trialkyl aluminum and dialkyl aluminum halide, and

(ix) an alkyl lithium compound, and

(C) at least one compound selected from carbon disulfide and phenyl isothiocyanate.

Examples of polyisoprene with a cis-1,4 bond content of 90% that may be used in the present invention include cis-1,4-polyisoprene obtained using a titanium based catalyst as described in such literature as E. Schoenberg et al.,

Rubber Chemistry and Technology Vol. 52 p. 563 ~ 575 (1979); G. Natta, L. Porri, "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II," p. 632 ~ 640, edited by J.P. Kennedy and E.G.M. Tornquist (Interscience Publischers, 1969); cis-1,4-polyisoprene obtained using a lithium based catalyst as described in such literature as E. Schoenberg et al., Rubber Chemistry and Technology Vol. 52 p. 551 ~ 563 (1979), Examined Patent Publication Sho49-2186, Examined Patent Publication Sho52-48156, Examined Patent Application Sho 52-1427, and Unexamined Patent Publication Sho49-2886; and natural rubber. The Mooney viscosity ($M_L^{100^\circ C}$) of cis-1,4-polyisoprene is in a range of 20 ~ 150.

The cis-1,4-polyisoprene solution used in the present invention is a cis-1,4-polyisoprene polymer solution obtained by polymerizing isoprene or a solution obtained by dissolving cis-1,4-polyisoprene in or swelling cis-1,4-polyisoprene with a solvent.

Examples of solvents used include such hydrocarbon compounds as butane, isopentane, hexane, heptane, iso-octane, cyclohexane, methyl cyclopentane, benzene, toluene, xylene, and ethyl benzene; or such hydrocarbon halide compounds as chlorbenzene, dichlorbenzene, methylene

chloride, and dichlorethylene.

The cis-1,4-polyisoprene concentration in the cis-1,4-polyisoprene solution is 1 ~ 30%. Examples of compounds (component A) used as 1,2 polymerization catalysts include cobalt organocarboxylate, cobalt organosulfonate, β -diketone complex compounds, tertiary amine complex of a cobalt halide, or phosphine complex compounds of a cobalt halide. Specific examples include cobalt naphthenate, cobalt octanoate, cobalt stearate, cobalt acetate, cobalt benzoate, cobalt salicylate, cobalt dodecyl benzene sulfonate, bis(ethyl acetoacetate) cobalt, bis(acetylacetonato) cobalt, tris(acetylacetonato) cobalt, dichloro-bis(pyridine) cobalt, dichloro-bis(triphenyl phosphine) cobalt, dibromo-bis(triphenyl phosphine) cobalt or dibromo-bis(triethyl phosphine)cobalt, and

/3

dibromo-bis(tributyl phosphine)cobalt.

Examples of compounds used as trialkyl aluminum under catalyst component B include trimethyl aluminum, triethyl aluminum, triisobutyl aluminum and trihexyl aluminum.

Examples of compounds used as dialkyl aluminum hydride include diethyl aluminum hydride and diisobutyl aluminum hydride.

The reaction product of a trialkyl aluminum and water is

obtained by reacting, in a solvent, 1 mole of an aforementioned trialkyl aluminum with 0.1 ~ 1.5 moles of water within a range of -30°C ~ 100°C. The water used is preferably dissolved in a solvent in advance.

The aforementioned reaction product may be prepared in advance, or a trialkyl aluminum and water may be added during butadiene polymerization.

A reaction product of trialkyl aluminum and alcohol is comprised mainly of alkyl aluminum alkoxide and is obtained by reacting 1 mole of an aforementioned alkyl aluminum with 0.2 ~ 0.9 hydroxy equivalent of alcohol within a range of -30°C ~ 100°C. The aforementioned reaction product may be prepared in advance, or a trialkyl aluminum and alcohol may be added during butadiene polymerization. Examples of alcohol used include methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, amyl alcohol, octyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, cyclohexyl alcohol, benzyl alcohol, furfuryl alcohol, cinnamyl alcohol, butanediol, and pentaerythritol. As for mixtures of trialkyl aluminum and dialkyl aluminum halide, mixtures with a dialkyl aluminum halide content of within the range of 10 ~ 90 mole % are used.

The aforementioned trialkyl aluminum compounds are used as the trialkyl aluminum compound, and examples of dialkyl

aluminum halide include dialkyl aluminum chloride, diisobutyl aluminum chloride, and diethyl aluminum bromide.

Examples of alkyl lithium compounds include ethyl lithium, propyl lithium, and butyl lithium.

Carbon disulfide and/or phenyl isothiocyanate are used as catalyst component (C).

In the method according to the present invention, a 1,2 polymerization catalyst is used within a range of 0.02 ~ 0.5 millimole, on the basis of component (A), per 100 g of 1,3-butadiene.

Component (B) is used within a range 1 ~ 500 moles per 1 mole of component (A), and component (C) is used within a range of 0.005 ~ 100 moles per 1 mole of component (A).

There is no particular limitation on the order in which each component of a 1,2 polymerization catalyst is added or on the method of preparing the catalyst. However, normally employed methods involve adding the components to a 1,4-polyisoprene or a natural rubber solution containing 1,3-butadiene in the order (A), (B), (C) or (B), (A), (C); or reacting component (A) and component (B) in advance in the presence of a small amount of 1,3-butadiene and adding to a cis-1,4-polyisoprene or a natural rubber solution containing 1,3-butadiene, subsequently adding component (C). The concentration of 1,3-butadiene at the time of 1,2

polymerization is in a range of 2 ~ 50% by weight. The polymerization temperature for 1,2 polymerization is -20 ~ 80°C, and preferably 0 ~ 50°C. 1,2 polymerization is performed in an inert gas atmosphere, such as nitrogen or argon.

A polymer according to the present invention, obtained by performing 1,2 polymerization in a cis-1,4-polyisoprene or a natural rubber solution, can be collected by adding a terminator and an antioxidant to the polymer solution;

/4

subsequently adding a precipitating agent, such as methyl alcohol, isopropyl alcohol, or acetone, or blowing in steam to remove the solvent by evaporation, thereby precipitating the polymer; and separating and drying the polymer.

A polymer obtained by the method according to the present invention is a polyisoprene or natural rubber containing 2 ~ 40%, preferably 4 ~ 25%, of a syndiotactic 1,2-polybutadiene with a 1,2 bond content of no less than 90%, a melting point of 180 ~ 220°C, and a Mooney viscosity ($M_L^{100^\circ C}$) of 20 ~ 200, and preferably 40 ~ 150. A 1,2-polybutadiene content of 2% or less results in the inadequate realization of the improved effects, and a content exceeding 40% results in a decline in workability.

Because the 1,2 polymerization of butadiene takes place in a cis-1,4-polyisoprene or a natural rubber solution in the method according to the present invention, there is a micro dispersion of syndiotactic 1,2-polybutadiene with a high melting point in the cis-1,4-polyisoprene or the natural rubber matrix. Hence, compared to mere blends of cis-1,4-polyisoprene or natural rubber with 1,2-polybutadiene obtained by using a 1,2 polymerization catalyst, a polymer according to the present invention exhibits superior properties in terms of adhesion, modulus, hardness, and tear strength without compromising the excellent processing properties of cis-1,4-polyisoprene.

Like cis-1,4-polyisoprene, a polymer according to the present invention may be processed into various industrial products, including rubber products for tires, by kneading with such compounding agents as fillers, strengthening agents, antioxidants, vulcanizing agents, and processing oil, and then molding and vulcanizing. Further, a polymer according to the present invention may be blend with natural rubber (NR), styrene, butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR), isoprene rubber (IR), ethylene propylene diene rubber (EPDR), chloroprene rubber (CR), nitrile rubber (NR), 1,2-polybutadiene, and the like.

In the working examples, comparative examples, and referential examples of the present invention, the 1,2-polybutadiene content of the polymer was determined based on an analytical curve generated using the KBr method by preparing blends with different relative proportions of *cis*-1,4-polyisoprene and 1,2-polybutadiene. The melting point was determined from the peak temperature on the endothermic curve generated using a differential scanning calorimeter (DSC). The physical properties of vulcanized materials were measured based on JIS K-6301. As for adhesion properties, the adhesion of unvulcanized rubber and rubber was measured using a pick-up type tackmeter for an adhesion time of 10 seconds at a peel rate of 20 mm/min and a load of 500 g.

Flexural crack growth is expressed as a relative index (Comparative Example being 100) representing the length of crack growth from the initial crack length of 2 mm when flexed 10,000 times using a de Mattia machine (stroke setting of 300 repetitions/min). A smaller index represents higher resistance to flexural crack growth.

The present invention is described in further detail hereinbelow with reference to working examples, comparative examples, and referential examples.

Working Example 1

1 kg of cis-1,4-polyisoprene obtained using a titanium-based catalyst in a nitrogen atmosphere [Japan Synthetic Rubber Corporation, IR2210, 98% cis-1,4, Mooney

viscosity ($M_L^{100^\circ C}$) of 65] was dissolved in 12 l of toluene in a reactor vessel having an internal volume of 20 l and equipped with a stirrer.

250 g of 1,3-butadiene, 2.5 l of toluene containing 60 millimoles of water, 200 millimoles of triethyl aluminum, 4.0 millimoles of cobalt octanoate, and 33.6 millimoles of carbon disulfide were added in this order to the toluene solution of cis-1,4-polyisoprene at room temperature and polymerized for 1 hour at 25°C. The polymer solution obtained was added to methanol containing 1% 2,6-di-tertiary-butyl-p-cresol to precipitate out the polymer; the polymer was separating and dried to obtain 1130 g of polymer. The characteristic values of the polymer are shown in Table 1. The polymer obtained was kneaded with carbon black, zinc white, and stearic acid using a Banbury

/5

mixer in accordance with the formulation shown below, a vulcanizing agent and an accelerator were further compounded using a roller, and the resulting mixture was vulcanized for 40 minutes at 145°C.

Formulation for Compound

Polymer	100 parts
Carbon (N-220)	50 parts
Aromatic oil	10 parts
Zinc white	4 parts
Stearic acid	2 parts
Accelerator MSA*	0.6 part
Accelerator DM**	0.15 part
Sulfur	2.0 parts

* N-oxyethylene-2-benzothiazole sulfenamide

** di-2-benzothiazyl sulfide

The physical properties of the vulcanized material are shown in Table 2. The polymer according to the present invention excels in terms of modulus, hardness, and tear strength.

Working Example 2

A polymer was prepared in the same manner as Working Example 1 with the exception of not adding toluene containing water, using a reaction product of 200 millimoles of triethyl aluminum and 100 millimoles of 2-ethylhexyl alcohol instead of triethyl aluminum, and using 20 millimoles of phenyl isothiocyanate instead of sulfur dioxide. The characteristic values of the polymer are shown in Table 1. The polymer was compounded and vulcanized in

the same manner as in Working Example 1, and the physical properties of the resulting material are shown in Table 2. The polymer according to the present invention excels in terms of modulus, hardness, and tear strength.

Comparative Example 1

Instead of using the polymer in Working Example 1, cis-1,4-polyisoprene [Japan Synthetic Rubber Corporation, IR2200, 98% cis-1,4, Mooney viscosity ($M_L^{100^\circ C}$) of 82] obtained by using a titanium based catalyst was compounded and vulcanized in the same manner as Working Example 1. The physical property values are shown in Table 2.

Comparative Example 2

The cis-1,4-polyisoprene used in Working Example 1 [Japan Synthetic Rubber Corporation, IR2210, 98% cis-1,4, Mooney viscosity ($M_L^{100^\circ C}$) of 65] and a syndiotactic 1,2-polybutadiene powder obtained in accordance with the following were blended with an internal mixer to obtain the polymer shown in Table 1. The resulting polymer was compounded and vulcanized in the same manner as Working Example 1 to obtain a vulcanized material. The properties of the vulcanized material are shown in Table 2.

Table 1

	Mooney Viscosity ($\eta_{1+4}^{100^{\circ}\text{C}}$)	1,2 Configuration Content of Polymer (%)	Melting Point of 1,2 Configuration °C
Polymer from Working Ex. 1	83	12.0	204
Polymer from Working Ex. 2	90	18.0	204
Polymer from Comp. Ex. 1 (IR 2200)	82	0	-
Polymer from Comp. Ex. 2	82	12.0	204

Table 2

	Working Ex. 1	Working Ex. 2	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
300% Modulus (kg-f/cm ²)	130	135	110	125
Tension Strength (kg-f/cm ²)	290	289	292	250
Stretch %	595	590	600	590
Hardness (JIS-A)	70	72	64	69
Tear Strength (kg-f/cm ²)	92	93	75	70
Flexural Crack Growth Index	120	120	100	200

Working Example 3

Adhesion (tack) between unvulcanized compounded rubbers with the formulation shown in Table 3 was measured. The results are shown in Table 3. Adhesion is improved by the use of diene rubber according to the present invention.

/6

Table 3

Formulation of Compound	Working Example 3	Comparative Ex. 3
Natural rubber (RSS ⁺³)	20	20
BR01*	50	50
Polymer from Working Ex. 1	30	0
Polymer from Comparative Example 1 (IR2200)	0	30
Carbon (N-220)	50	50
Aromatic oil	5	5
Zinc white	3	3
Stearic Acid	2	2
Accelerator MSA	0.6	036
Accelerator DM	0.15	0315
Sulfur	2	2

Adhesion (gr)**	580	330
-----------------	-----	-----

* cis-1,4-polybutadiene produced by Japan Synthetic Rubber Corporation

** The adhesion test was performed in accordance with the aforementioned method.

Working Example 4

A toluene solution of 1 kg of cis-1,4-[polyisoprene was prepared in the same manner as in Working Example 1. 200 g of 1,3-butadiene, 3 millimoles of bis-acetylacetonato cobalt, 70 millimoles of diethyl aluminum chloride, 2 l of a toluene solution of a mixture containing 70 millimoles of triethyl aluminum, and 30 millimoles of phenyl isothiocyanate to the resulting solution, polymerized for 4 hours at 30°C, and solidified and dried in the same manner as in Working Example 1.

The Mooney viscosity ($M_L^{100^\circ C}$) of the polymer was 80, and the 1,2-configuration content of the polymer was 11.5%.

The resulting polymer was compounded and vulcanized in the same manner as Working Example 1.

The properties of the vulcanized substance are shown below:

300% modulus (kg-f/cm^2) of 128, tension strength (kg-f/cm^2) of 285, stretch (%) of 600, hardness of 70, tear strength (kg-f/cm^2) of 90, and flexural crack growth index of 85 (assuming that of Comparative Example 1 is 100).

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑰ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭56—109205

⑤Int. Cl. ³ C 08 F 36/06 2/06 2/44 4/70	識別記号 1 0 1	府内整理番号 6779—4 J 6505—4 J 6505—4 J 7446—4 J	④公開 昭和56年(1981)8月29日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	---------------	--	--

(全 6 頁)

④ジエンゴムの製造方法

②特 願 昭55—10758
 ②出 願 昭55(1980)1月31日
 ②發明者 竹内安正
 四日市市森力山町1
 ②發明者 尾畠寛
 四日市市森力山町1

②發明者 大嶋昇
 鈴鹿市南堀江町202—7
 ②發明者 柴田徹
 四日市市川島町5802
 ②出願人 日本合成ゴム株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24
 号
 ②代理人 弁理士 山下義平

明細書

1. 発明の名称 ジエンゴムの製造方法

2. 特許請求の範囲

シス1，4結合90%以上のポリイソブレン及び／又は天然ゴムの炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶媒中で、
 (A) コバルト化合物、
 (B) (I) トリアルキルアルミニウム、
 (II) ジアルキルアルミニウムハイドライド、
 (III) トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物、
 (IV) トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物、
 (V) トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハイドライドの混合物及び
 (VI) アルキルリチウム化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物並びに
 (C) 二硫化炭素及びイソチオシアノ酸フェニルから選ばれた少なくとも1つの化合物、から成る触媒を用いて1，3-ブタジエンを

重合することを特徴とする、高融点のシンジオタクチック1，2-ポリブタジエン含有率が2～40%のジエンゴムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なジエンゴムの製造法に関するものであり、とくに接着性、モジュラス、硬度、引裂強度の点で改良されたジエンゴムの製造法にかんするものである。

シス1，4ポリイソブレンは自動車タイヤの分野において最も多く使用され、天然ゴムに代るゴムとして多く用いられている。最近、自動車の乗りごこち性、走行安定性に対する要求からタイヤ用ゴムとして高硬度、高モジュラスなゴム加硫物が要求されるようになつた。

従来、高硬度、高モジュラスな加硫物を得る方法として、加硫剤を多く添加して架橋密度を高くする方法、カーボンプラック配合量を増加する方法、樹脂を添加する方法など提案されてきたが、いずれも引裂強度、屈曲疲

ルアルミニウムハライドの混合物及び

(Ⅵ) アルキルリチウム化合物から選ばれた少なくとも1つの化合物並びに

(C) 二硫化炭素及びイソチオシアノ酸フェニルから選ばれた少なくとも1つの化合物から成る触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合することを特徴とする高融点のシンジオタクチック1, 2ポリブタジエン含有率が2~40%のポリイソプレンの製造方法に関するものである。

本発明のシス1, 4結合90%以上のポリイソプレン及びノ又は天然ゴムの炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶液中で

- (A) コバルト化合物、
- (B) (I) トリアルキルアルミニウム、
- (II) シアルキルアルミニウムハイドライド、
- (III) トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物、
- (IV) トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物、
- (V) トリアルキルアルミニウムとジアルキ

本発明のシス1, 4結合90%以上のポリイソプレンとしてE. Schoenbergら, *Rubber Chemistry and Technology Vol 52*

P 563 ~ 575 (1979);

G. Natta, L. Porri "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II" p 632 - 640 edited by J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist (Interscience Publishers 1969)

などに記載のチタン系触媒によるシス1, 4-ポリイソプレンやE. Schoenbergら *Rubber*

Chemistry and Technology Vol 52 P 551 ~ 563 (1979), 特公昭49-2186、特公昭52-48156、特公昭52-1427、特開昭49-2886などに記載のリチウム系触媒によるシス1, 4-ポリイソプレン及び天然ゴムなどを用いることができる。シス1, 4-ポリイソプレンのムーニー粘度($NL_{1+4}^{100^{\circ}C}$)は20~150の範囲である。

本発明のシス1, 4-ポリイソプレンの溶液としてはイソプレンを重合して得られるシス1, 4-ポリイソプレン重合体溶液又はシス1, 4-ポリイソプレンを溶媒に溶解又は膨潤させた溶液が用いられる。

溶媒としてはブタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭化水素化合物又はクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、塩化メチレン、ジクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素化合物が用いられ

る。

シス1, 4-ポリイソプレン溶液中のシス1, 4-ポリイソプレンの濃度は1~30%である。1, 2重合触媒のコバルト化合物(成分A)として有機カルボン酸コバルト、有機スルホン酸コバルト、コバルトの β -ジケトン錯化合物、ハロゲン化コバルトの第3級アミン錯化合物、ハロゲン化コバルトのホスファイン錯化合物などが用いられる。具体例としてナフテン酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、酢酸コバルト、安息香酸コバルト、サリチル酸コバルト、ドデシルベンゼンスルホン酸コバルト、ビス(アセト酢酸エチル)コバルト、ビス(アセチルアセトナト)コバルト、トリス(アセチルアセトナト)コバルト、ジクロロビス(ピリジン)コバルト、ジクロロビス(トリフェニルホスファイン)コバルト、ジプロムビス(トリフェニルホスファイン)コバルト、ジプロムビス(トリエチルホスファイン)コバルト、

ジプロムビス(トリアルキルホスファイン)コバルト、などが挙げられる。

触媒の(B)成分においてトリアルキルアルミニウムとしてはたとえばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、などが用いられる。ジアルキルアルミニウムハイドライドとしてはたとえばジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどが用いられる。

トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物は前記トリアルキルアルミニウム1モルに対して水0.1～1.5モルを溶媒中で-30℃～100℃の範囲で反応させることにより得られる。使用する水は予め、溶媒に溶解させておく方が好ましい。

上記反応生成物ははじめ調整しておくこともできるし、またトリアルキルアルミニウムと水をタジエンの重合条件下で添加することもできる。

の混合物は混合物中のジアルキルアルミニウムハライドの含有率が10～90モル%の範囲の混合物が用いられる。

トリアルキルアルミニウム化合物としては前記トリアルキルアルミニウム化合物が用いられ、ジアルキルアルミニウムハライドとしてはたとえばジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイドなどが用いられる。

アルキルリチウム化合物としてはたとえばエチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどがあげられる。

触媒の(C)成分としては二硫化炭素及び/又はイソチオシアノ酸フェニルが用いられる。

本発明の方法で1,2重合触媒の使用量は(A)成分を基準として1,3-アタジエン100g当り、0.02～5ミリモルの範囲で用いられる。

(B)成分は(A)成分1モルに対して1～500

トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物は主としてアルキルアルミニウムアルコキシドよりなり、これらは前記トリアルキルアルミニウム1モルに対して0.2～0.9ヒドロキシ当量のアルコールを-30℃～100℃の範囲で反応させることにより得られる。上記反応生成物ははじめ調製するともできるし、またトリアルキルアルミニウムとアルコールとをタジエンの重合条件下で添加することもできる。アルコールとしてはたとえばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、テシルアルコール、ラウリルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、シンナミルアルコール、ブタンジオール、ペンタエリスリトールなどのデルコールが用いられる。トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライド

モルの範囲、また(C)成分は(A)成分1モルに対して0.005～100モルの範囲で用いられる。

1,2重合の触媒各成分の添加順及び触媒調製法は特に制限はないが、通常、1,3-アタジエンを含むシス1,4ポリイソブレン又は天然ゴムの溶液中に(A)成分、(B)成分、(C)成分又は(B)成分、(A)成分、(C)成分の順に添加するかあるいは予め少量の1,3-アタジエンの存在下で(B)成分と(C)成分とを反応させたものを1,3-アタジエンを含むシス1,4-ポリイソブレン又は天然ゴムの溶液中に添加し、その後(C)成分を添加する方法がとられる。1,2重合時の1,3-アタジエン濃度は2～50重量%の範囲である。1,2重合の重合温度は-20～80℃好ましくは0～50℃である。1,2重合は窒素、アルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下で行なわれる。

本発明のシス1,4ポリイソブレン又は天然ゴム溶液中で1,2重合を行なうことによ

つて得られる重合体は重合体溶液に停止剤、老化防止剤を加えた後、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、または水蒸気を吹き込み、溶媒を蒸発除去して重合体を析出させ、分離乾燥して収得できる。

本発明の方法で得られる重合体は1, 2結合が90%以上で融点180-220℃のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを2~40%、好ましくは4~25%の割合で含有するポリイソプレン又は天然ゴムでありそのムーニー粘度($M_L^{100^\circ C}$)は20~200、好ましくは40~150である。1, 2-ポリブタジエン含有率が2%未満であればその改良効果は十分發揮されず、また40%を越えると加工性が悪くなる。

本発明の方法ではシス1, 4-ポリイソプレン又は天然ゴムの浴液中でブタジエンの1, 2重合が行われているのでシス1, 4-ポリイソプレン又は天然ゴムマトリックス中に高

融点のシンジオタクチック1, 2ポリブタジエンがミクロに分散している。従つて本発明による重合体は1, 2重合触媒により得られる1, 2ポリブタジエンとシス1, 4-ポリイソプレン又は天然ゴムとの単なるブレンドに比べシス1, 4-ポリイソプレンの優れた加工特性を損うことなく、接着性、モジュラス、硬度、引張強度の点で優れた性質を示す。

本発明の重合体はシス1, 4-ポリイソプレンと同様に充填剤、補強剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、プロセスオイル等の配合剤と混練りし、成形、加硫しタイヤ用ゴム製品をはじめ各種工業用ゴム製品とすることができます。また本発明の重合体は天然ゴム(NR)、ステレン、ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、エチレン・プロピレンジエンゴム(EPDM)、クロロブレンゴム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、1, 2-ポリブタジエンなどとブレンドして使用することもできる。

本発明の実施例、比較例、参考例において重合体中の1, 2-ポリブタジエン含有率はKBrタブレット法により、シス1, 4-ポリイソプレンと1, 2-ポリブタジエンの組成比を変えたブレンドを作り検量線を作成しそれから求めた。融点は差動熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度から求めた。加硫物の物性はJIS K-6301によつて測定した。接着性はピックアップ式タックメーターを使用し、圧着時間10秒、引剥速度20mm/min、荷重500gで未加硫のゴムとゴムの接着力を測定した。

屈曲亀裂成長性はデマチャヤ屈曲試験機(300回/分のストローク)で10000回屈曲したときの初期カット長さ2mmからの亀裂成長の長さを相対的な指數(比較例1を100とする)で示した。指數が小さいほど耐屈曲亀裂成長性が優れる。

以下に実施例、比較例、参考例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

内容積20ℓの攪拌機付反応器に窒素雰囲気下でチタン系触媒で得られたシス1, 4-ポリイソプレン[日本合成ゴム社製、IR2210、シス1, 4 98%、ムーニー粘度($M_L^{100^\circ C}$)65]1kgをトルエン12ℓに溶解した。

このシス1, 4-ポリイソプレンのトルエン浴液に1, 3-ブタジエン250g、水60ミリモルを含むトルエン2.5ℓ、トリエチルアルミニウム200ミリモル、オクタン酸コバルト4.0ミリモル、二硫化炭素33.6ミリモルをこの順に室温で仕込み、25℃1時間重合を行なつた。得られた重合体浴液を2, 6-ジターシヤリープチル-p-クレゾール1%を含むメタノール中に加え、重合体を析出沈殿させ、重合体を分離、乾燥して1130gの重合体を得た。重合体の特性値を第1表に示す。得られた重合体は下記の配合に従つて、重合体、カーボンブラック、亜鉛華、ステアリン酸をパンパリー-ミキサーで

混練した後、加硫剤、促進剤をロールで配合し、145℃、40分間加硫を行なつた。

配合処方

重合体	100部
カーボン (N-220)	50部
アロマチック系オイル	10部
亜鉛華	4部
ステアリン酸	2部
促進剤 MSA*	0.6部
促進剤 D.M.**	0.15部
イオウ	2.0部

* N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾル
** スルファンアミド
*** ジ-2-ベンゾチアジルスルトイド

加硫物の物性を第2表に示す。本発明の重合体はモジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れる。

実施例2

実施例1にて水を含むトルエンを添加せず、トリエチルアルミニウムの代りにトリエチル

と下記の方法に従つて得られるシンジオタクチック1,2ポリアタジエンの粉末をインターナルミキサーでブレンドして第1表に示す重合体を得た。実施例1と同様に配合、加硫して加硫物を得た。加硫物の性質を第2表に示す。

第1表

	ムーニー粘度 (ML ^{100°C}) ₁₊₄	重合体中の1,2構造含有率(%)	1,2構造の融点℃
実施例1の重合体	83	12.0	204
実施例2の重合体	90	18.0	204
比較例1の重合体 (IR2200)	82	0	—
比較例2の重合体	82	12.0	204

アルミニウム200ミリモルと2-エチルヘキシリアルコール100ミリモルとの反応生成物を用い、二硫化炭素の代りにイソチオシアニ酸エニル20ミリモルを用いる以外実施例1と同様に行なつた。重合体の特性値を第1表に示す。実施例1と同様に配合、加硫を行ない、物性を第2表に示す。本発明の重合体はモジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れる。

比較例1

実施例1の重合体を用いる代りにチタン系触媒で得られたシス1,4-ポリイソブレン [日本合成ゴム社製 IR2200 シス1,4 98%、ムーニー粘度 (ML^{100°C})₁₊₄ 82] を実施例1と同様に配合、加硫した。第2表に物性値を示す。

比較例2

実施例1にて用いたシス1,4-ポリイソブレン [日本合成ゴム社製 IR2210 シス1,4 98%、ムーニー粘度 (ML^{100°C})₁₊₄ 65]

第2表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
300%モジュラス (kg·f/cm)	130	135	110	125
引張強度 (kg·f/cm)	290	289	292	250
伸び (%)	595	590	600	590
硬度 (JIS-A)	70	72	64	69
引裂強度 (kg·f/cm)	92	93	75	70
屈曲龟裂成長の指數	120	120	100	200

実施例3

第3表の配合処方に従つた未加硫配合ゴムの接着性(タック)を測定した。第3表に結果を示す。本発明のジェフゴムを用いることにより接着性が改良される。

第3表

配合处方	実施例3	比較例3
天然ゴム (RSS ^{#3})	20	20
B R O 1 *	50	50
実施例1の重合体	30	0
比較例1の重合体 (IR 2200)	0	30
カーボン (N-220)	50	50
アロマチック系オイル	5	5
亜鉛華	3	3
ステアリン酸	2	2
促進剤 M S A	0.6	0.6
DM	0.15	0.15
イオウ	2	2
接着性 (gr) **	580	330

* 日本合成ゴム社製 シス1, 4ポリブタジエン

** 粘着性テストは前述の方法のとおりである。

実施例4

実施例1と同様にしてシス1, 4ポリブタジエン1kgのトルエン溶液を調製した。この溶液に1, 3-ブタジエン200g、ビスアセチルアセトナトコバルト3ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド70ミリモル、トリエチルアルミニウム70ミリモルを含む混合物のトルエン溶液2l、さらにイソチオシアント酸フェニル30ミリモルを加えて30°C 4時間重合を行ない実施例1と同様に凝固、乾燥した。

重合体のムーニー粘度 ($M L_{1+4}^{100^{\circ}C}$)は80、重合体の1, 2構造含有率は11.5%であつた。

実施例1と同様に配合、加硫を行なつた。

加硫物の性質を以下に示す。

300%モジュラス (kg·f/cm²) 128、引張強度 (kg·f/cm²) 285、伸び (%) 600、硬度 70、引裂強度 (kg·f/cm) 90、屈曲電極成形の指數 85 (比較例1を100とする)